

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 1 7 7 8 6 5

(43) 公開日 平成10年(1998)6月30日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

H O 1 M 10/40
2/16

H O 1 M 10/40 Z
2/16 L

審査請求 未請求 請求項の数 4

O L

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-338240

(22) 出願日 平成8年(1996)12月18日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 浜野 浩司

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱
電機株式会社内

(72) 発明者 吉田 育弘

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱
電機株式会社内

(72) 発明者 塩田 久

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱
電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 宮田 金雄 (外2名)

最終頁に続く

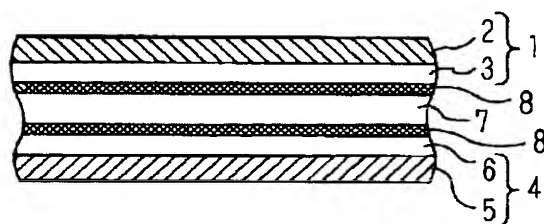
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 剛直な外装缶を不要とすることによって薄型とし、かつ充放電特性に優れた実用的なリチウムイオン二次電池を得ることを目的とする。

【解決手段】 正極 1 と、負極 2 と、L i イオンを含む非水電解質を含むセパレータ 3 とを具備するリチウムイオン二次電池において、正極 1 とセパレータ 3 および負極 2 とセパレータ 3 を接合する接着性樹脂層 8 を、電解液相 9 と、電解液を含有する高分子ゲル相 10 と、高分子固相 11 との混合相からなるものとすることによって、イオン伝導性及び接着強度の両方を同時に確保するようにした。

(a)



- | | |
|------------|-------------|
| 1 : 正極 | 5 : 負極集電体 |
| 2 : 正極集電体 | 6 : 負極活物質層 |
| 3 : 正極活物質層 | 7 : セパレータ |
| 4 : 負極 | 8 : 接着性樹脂層 |
| 9 : 電解液相 | 10 : 高分子ゲル相 |
| 11 : 高分子固相 | |

(b)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、負極と、電解液を保持した対向面を有するセパレータと、電解液相、電解液を含有する高分子ゲル相および高分子固相の混相からなり、上記セパレータの対向面に上記正極および負極を接合する接着性樹脂層とを備えたリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】 高分子ゲル相および高分子固相が同種または異種の高分子材料を含み、上記高分子ゲル相が含む高分子材料の平均分子量と上記高分子固相が含む高分子材料の平均分子量が異なる請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】 高分子ゲル相および高分子固相がポリフッ化ビニリデンを含み、上記高分子ゲル相が含むポリフッ化ビニリデンの平均分子量と上記高分子固相が含むポリフッ化ビニリデンの平均分子量が異なる請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】 正極及び負極それぞれを、セパレータの対向面に平均分子量が異なる複数の高分子材料を溶媒に溶解してなる接着剤を用いて接合し、上記各対向面に接着性樹脂層を形成した後、この接着性樹脂層に電解液を含浸させて、上記接着性樹脂層を電解液を含有する高分子ゲル相、高分子固相および電解液層の混相とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解質を保持するセパレータを挟んで正極および負極が対向しているリチウムイオン二次電池に関するものであり、特に薄型で充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】携帯用電子機器の小型・軽量化への要望は非常に大きなものがある。その実現のためには、高電圧化、高エネルギー密度化、耐高負荷化などの電池の性能向上とともに、任意形状化、安全性の確保などが要求され、種々の電池の開発、改良が現在進められている。リチウムイオン二次電池は、現有する電池の中で最も高電圧、高エネルギー密度、耐高負荷率が実現できる二次電池であり、上記要求に対して最も期待されるものである。

【0003】リチウムイオン二次電池は、その主要な構成要素として、正極および負極と、この正極と負極に挟まれるイオン伝導層とを有する。現在実用化されているリチウムイオン二次電池において、正極にはリチウム・コバルト複合酸化物などの活物質粉末を電子電導体粉末とともにバインダー樹脂と混合し、この混合物をアルミニウム集電体に塗布して板状としたものが用いられ、負極には炭素系の活物質粉末をバインダー樹脂と混合し、この混合物を銅集電体に塗布して板状としたものが用いられている。また、イオン伝導層には、ポリエチレンや

ポリプロピレンなどの多孔質フィルムにリチウムイオンを含む非水系の溶媒を満したものが使用されている。

【0004】現在実用化されているリチウムイオン二次電池は、ステンレス製などの強固な外装缶を用い、加圧することによって、正極・イオン伝導層・負極の間の電氣的接合を維持する方法が行われている。しかし、上記外装缶は、リチウムイオン二次電池の重量を大きくし小型・軽量化を困難にするとともに、外装缶の剛直性のため任意形状化をも困難にしている。

【0005】リチウムイオン二次電池の小型・軽量化および任意形状化のためには、正極とイオン伝導層、および負極とイオン伝導層を接合し、外部から加圧せずにその状態を維持することが必要になる。これに関する方法として、イオン伝導層にリチウムイオン伝導性のポリマーを用い、リチウム化合物を含む接着層で、上記イオン伝導層に正極および負極を接合するものが米国特許 5, 437, 692 に開示されている。また、可塑性のイオン伝導層を形成し、この可塑性のイオン伝導層で正極および負極を接合するものが WO 95/15, 589 に開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記米国特許 5, 437, 692 に開示された方法では十分な接合強度が得られず、電池として十分に薄くできず、また、イオン伝導層と正極および負極との間のイオン伝導抵抗も高く、充放電特性等の電池特性が、実用上問題であった。また、上記 WO 95/15, 589 では、可塑性のイオン伝導層を接合するので十分な接合強度が得られず、電池として十分に薄くできないという問題があった。

【0007】本発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、正極および負極とイオン伝導層（以下、セパレータという）を接着性樹脂により密着させ、十分な電極とセパレータ間の接合強度を確保すると同時に、正極および負極とイオン伝導層（以下、セパレータという）電極間のイオン伝導抵抗を従来の外装缶を用いた電池並に確保することができる電池の構造である。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項 1 に係る発明は、正極と、負極と、電解液を保持した対向面を有するセパレータと、電解液相、電解液を含有する高分子ゲル相および高分子固相の混相からなり、上記正極および負極を上記セパレータの対向面に接合する接着性樹脂層とを備えたリチウムイオン二次電池である。

【0009】請求項 2 に係る発明は、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池において、高分子ゲル相および高分子固相が同種または異種の高分子材料を含み、上記高分子ゲル相が含む高分子材料の平均分子量と上記高分子固相が含む高分子材料の平均分子量が異なるものである。

【0010】請求項3に係る発明は、請求項1記載のリチウムイオン二次電池において、高分子ゲル相および高分子固相がポリフッ化ビニリデンを含み、上記高分子ゲル相が含むポリフッ化ビニリデンの平均分子量と上記高分子固相が含むポリフッ化ビニリデンの平均分子量が異なるものである。

【0011】請求項4に係る発明は、正極及び負極それぞれを、セパレータの対向面に平均分子量が異なる複数の高分子材料を溶媒に溶解してなる接着剤を用いて接合して上記各対向面間に接着性樹脂層を形成した後、この接着性樹脂層に電解液を含浸させて、上記接着性樹脂層を電解液を含有する高分子ゲル相、高分子固相および電解液層の混相とするリチウムイオン二次電池の製造方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に、図に従って本発明の実施の形態を説明する。図1(a)および(b)は、本発明のリチウムイオン二次電池の一実施の形態を示す主要部断面模式図であり、図1(b)は、図1(a)の接着性樹脂層の部分拡大図である。図1(a)において、1は正極で、アルミニウム箔などの金属からなる正極集電体2の上に正極活物質層3を成形してなる。4は負極で、銅などの金属からなる負極集電体5の上に負極活物質6を成形してなる。7はリチウムイオンを含有する電解液を保持したセパレータ、8はセパレータ7と正極1、およびセパレータ7と負極を接合する接着性樹脂層であり、図1(b)に示したように、接着性樹脂層8は、高分子固相11と、電解液を含有する高分子ゲル相10と、高分子固相11または高分子ゲル相10で形成された微細孔に保持された電解液相9との混相からなる。

【0013】接着性樹脂相8の高分子固相11により、セパレータ7の対向面の一方と正極1、およびセパレータ7の他方の面と負極4が強固に接合(接着)され、電解液相9により高イオン伝導度が得られ、高分子ゲル相10により高分子固相11と電解液相9との相溶化による接合(接着)強度の低下を抑制するとともに、高イオン伝導度を保持し、セパレータ7と正極1および負極4間のイオン伝導度を極めて高いものとする。

【0014】高分子固相11および高分子ゲル相10を接着性樹脂層8に形成するために、平均分子量が異なる高分子材料を溶媒に溶解した接着剤を用いる。

【0015】すなわち、接着剤として、電解液によって膨潤する高分子材料(低分子量高分子)と膨潤しない高分子材料(高分子量高分子)を適切な溶媒に均一溶解したものを用い、この接着剤で正極1と負極4をセパレータ7に接合し接着剤を充分乾燥させた後、所定の温度でこの接着剤に電解液を含浸させると、高分子量高分子を含む高分子固相11と低分子量高分子を含むゲル相10と電解液相9の混相とからなる接着性樹脂相8が形成される。

【0016】上記平均分子量が異なる高分子材料は、同一種類でも異種の高分子材料でもよい。異種の高分子材料の場合はこの組み合わせによって、平均分子量が同じであっても、ゲル相と固相を形成することができるが、この場合も平均分子量が異なっている方が好ましい。その理由は、異種の高分子材料であっても分子量が類似していると、溶液系におけるいわゆる「トポロジカルなからみあい(エンタングルメント)」の生成により、ゲル状態が経時変化し、電池特性も変化する恐れがあるからである。

【0017】接着性樹脂相8を形成するために用いる高分子材料としては、少なくとも電解液に溶解せず、リチウムイオン二次電池内で反応しないものでなければならない。しかも、電解液の存在下でゲル相および固相となることが必要で、この条件を満足するものであれば使用できる。また、同一高分子材料であっても、電解液の溶媒の種類あるいはリチウムイオン二次電池を製作するときの温度履歴にも依存してゲル相あるいは固相の両形態を取り得るが、例えば、ゲル相となり得る高分子材料として、ポリ(メチルメタクリレート)などのアクリル酸エステル系高分子、ポリ(アクリロニトリル)、低分子ポリフッ化ビニリデン、およびこれらと他の高分子化合物との共重合体などを用いることができる。また、固相となり得る高分子材料として、高分子量ポリフッ化ビニリデン、ポリ(テトラフルオロエチレン)あるいはこれらと他の高分子化合物との共重合体を使用できる。

【0018】正極活物質層3に用いる正極活物質として、例えば、リチウムと、コバルト、マンガン、ニッケルなどの遷移金属との複合酸化物、リチウムを含むカルコゲン化合物、あるいはこれらの複合化合物、さらに、上記複合酸化物、カルコゲン化合物および複合酸化物に各種添加元素を有するものなどが使用可能である。また、負極活物質層6に用いられる負極活物質として、炭素質材料など、リチウムイオンの出入りが可能な材料であれば使用できる。

【0019】正極集電体2および負極集電体5としては、リチウムイオン二次電池内で安定な金属であれば使用可能であり、正極集電体2としてアルミニウム、負極集電体5として銅が好ましく用いられる。集電体2、5の形状は、箔、網状、エキスパンドメタル等いずれのものでも使用可能であるが、網状、エキスパンドメタル等のように表面積が大きいものが、活物質層3、6との接合強度を得るためおよび接合後の電解液の含浸を容易にするために好ましい。

【0020】セパレータ7に用いる材料は、絶縁性の多孔膜、網、不織布等で電解液を含浸しかつ十分な強度が得られるものであれば使用でき、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなる多孔質膜の使用が接着性、安全性確保の観点から好ましい。フッ素樹脂系を用いる場合は、表面をプラズマ処理して接着性を確保することが必要な

場合がある。

【0021】電解液には、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のエステル系溶剤の単独または混合物に、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の電解質を溶解したものが使用できる。

【0022】

【実施例】以下に、図1に示した本発明のリチウムイオン二次電池の実施例について詳細に説明する。

実施例1.

(正極の作製) LiCoO_2 を87重量部、黒鉛粉を8重量部、ポリフッ化ビニリデン5重量部をN-メチルピロリドン(以下、NMPと称する)に分散することにより調整した正極活物質ペーストを、ドクターブレード法にて厚さ $300\mu\text{m}$ に塗布して正極活物質薄膜を形成した。その上部に正極集電体2となる厚さ $30\mu\text{m}$ のアルミニウム網を載せ、さらにその上部に再度ドクターブレード法で厚さ $300\mu\text{m}$ に調整した正極活物質ペーストを塗布した。これを 60°C の乾燥機中に60分間放置して半乾き状態にして、正極集電体2と正極活物質との集積体を形成した。この積層体を $400\mu\text{m}$ に圧延することにより、正極活物質層3を形成した正極1を作製した。この正極1を電解液に浸漬させた後に正極活物質層と正極集電体との剥離強度を測定したところ、 $20\sim 25\text{gf/cm}$ の値を示した。

【0023】(負極の作製) メソフェーズマイクロビーズカーボン(大阪ガス製)95重量部、ポリフッ化ビニリデン5重量部をNMPに分散して作製した負極活物質ペーストを、ドクターブレード法にて厚さ $300\mu\text{m}$ に塗布して負極活物質薄膜を形成した。その上部に負極集電体となる厚さ $20\mu\text{m}$ の銅網を載せ、さらにその上部に再度ドクターブレード法で厚さ $300\mu\text{m}$ に調整した負極活物質ペーストを塗布した。これを 60°C の乾燥機中に60分間放置して半乾き状態にし、負極集電体5と負極活物質との集積体を形成した。この積層体を $400\mu\text{m}$ に圧延することにより、負極活物質層6を形成した負極4を作製した。この負極4を電解液に浸漬させた後、負極活物質層6と負極集電体5との剥離強度を測定したところ、 $5\sim 10\text{gf/cm}$ の値を示した。

【0024】(接着剤の調整) 平均分子量(Mw)が350,000のポリ(メチルメタクリレート)(Aldrich社製)3.0重量部、平均分子量(Mw)が534,000のポリフッ化ビニリデン(Aldrich社製)2.0重量部、NMP95重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分に攪拌し粘性のある接着剤を作製した。

【0025】(電池の作製) セパレータ7として用いる多孔性のポリプロピレンシート(ヘキスト製商品名セル

ガード#2400)の両面に上記接着剤を塗布した。その後、接着剤が乾燥する前に正極および負極をセパレータを挟んで対向するようにそれぞれ密着させ、貼り合わせることににより、正極1、セパレータ7および負極4を接合した電池積層体を作製した。貼りあわせた電池積層体を 60°C の温風乾燥機に2時間入れNMPを蒸発させた。NMPが接着剤から蒸発することにより連続孔を有する多孔質の膜となる。続いてこの電池積層体にエチレンカーボネート(関東化学社製)と1,2-ジメトキシエタン(和光純薬社製)の混合溶媒(モル比で1:1)に、 LiPF_6 (東京化成社製) 1.0mol/dm^3 の濃度で溶解させた電解液を室温で注入した。

【0026】次に、正極活物質層3とセパレータ7、負極活物質層6とセパレータ7の剥離強度を測定(JISK6854による測定方法による)したところ、その強度はそれぞれ $25\sim 30\text{gf/cm}$ 、 $15\sim 20\text{gf/cm}$ であった。この電解液注入後の電池積層体をアルミラミネートフィルムでバックし、熱融着して封口処理を行うことににより、リチウムイオン二次電池が完成した。

【0027】実施例2. 上記実施例1の接着剤の調整のみを次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整) 平均分子量(Mw)が86,200のポリ(アクリロニトリル)(Aldrich社製)3.0重量部、平均分子量(Mw)が534,000のポリフッ化ビニリデン(Aldrich社製)2.0重量部、NMP95重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分に攪拌し粘性のある接着剤を作製した。

【0028】実施例3. 上記実施例1の接着剤の調整のみを次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整) 平均分子量(Mw)が180,000のポリフッ化ビニリデン(Aldrich社製)2.5重量部、平均分子量(Mw)が534,000のポリフッ化ビニリデン(Aldrich社製)2.5重量部、NMP95重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分に攪拌し粘性のある接着剤を作製した。

【0029】実施例4. 上記実施例1の接着剤の調整のみを次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整) 平均分子量(Mw)が180,000のポリフッ化ビニリデン(Aldrich社製)3.5重量部、平均分子量(Mw)が534,000のポリフッ化ビニリデン(Aldrich社製)3.5重量部、NMP93重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分に攪拌し粘性のある接着剤を作製した。

【0030】実施例5. 上記実施例1の接着剤の調整のみを次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整) 平均分子量 (Mw) が180,000のポリフッ化ビニリデン (Aldrich社製) 5.0重量部、平均分子量 (Mw) が534,000のポリフッ化ビニリデン (Aldrich社製) 5.0重量部、NMP 90重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分に攪拌し粘性のある接着剤を作製した。

【0031】実施例6. 上記実施例1の接着剤の調整および電池の作成における電解液を次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整) 平均分子量 (Mw) が180,000のポリフッ化ビニリデン (Aldrich社製) 2.5重量部、平均分子量 (Mw) が534,000のポリフッ化ビニリデン (Aldrich社製) 2.5重量部、NMP 90重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分に攪拌し粘性のある接着剤を作製した。

【0032】(電池の作製) セパレータとして用いる多孔性のポリプロピレンシート (ヘキスト製商品名セルガード#2400) の両面に上記接着剤を塗布した。その後、接着剤が乾燥する前に正極および負極をセパレータを挟んで対向するようそれぞれ密着させ、貼り合わせるにより電池積層体を作製した。貼りあわせた電池積層体を60℃の温風乾燥機に2時間入れNMPを蒸発させた。NMPが接着剤から蒸発することにより連続孔を有する多孔質の膜となる。続いてこの電池積層体にエチレンカーボネート (関東化学社製) とジエチルカーボネート (和光純薬社製) の混合溶媒 (モル比で1:1) に、LiPF₆ (東京化成社製) 1.0mol/dm³の濃度で溶解させた電解液を室温で注入した。

【0033】実施例7. 上記実施例6の接着剤の調整を次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整) 平均分子量 (Mw) が180,000のポリフッ化ビニリデン (Aldrich社製) 3.5重量部、平均分子量 (Mw) が534,000のポリフッ化ビニリデン (Aldrich社製) 3.5重量部、NMP 93重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分に攪拌し粘性のある接着剤を作製した。

【0034】実施例8. 上記実施例6の接着剤の調整を次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整) 平均分子量 (Mw) が180,000のポリフッ化ビニリデン (Aldrich社製) 5.0重量部、平均分子量 (Mw) が534,000のポリフッ化ビニリデン (Aldrich社製) 5.0重量部、NMP 93重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分に攪拌し粘性のある接着剤を作製した。

【0035】実施例9. 上記実施例1の接着剤の調整を次のように変更し、電池の作製における電解液の注入温度を次に示すように70℃に変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整) 平均分子量 (Mw) が180,000のポリフッ化ビニリデン (Aldrich社製) 2.5重量部、平均分子量 (Mw) が534,000のポリフッ化ビニリデン (Aldrich社製) 2.5重量部、NMP 95重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分に攪拌し粘性のある接着剤を作製した。

【0036】(電池の作製) セパレータとして用いる多孔性のポリプロピレンシート (ヘキスト製商品名セルガード#2400) の両面に上記接着剤を塗布した。その後、接着剤が乾燥する前に正極および負極をセパレータを挟んで対向するようそれぞれ密着させ、貼り合わせるにより電池積層体を作製した。貼りあわせた電池積層体を60℃の温風乾燥機に2時間入れNMPを蒸発させた。NMPが接着剤から蒸発することにより連続孔を有する多孔質の膜となる。続いてこの電池積層体にエチレンカーボネート (関東化学社製) とジエチルカーボネート (和光純薬社製) の混合溶媒 (モル比で1:1) に、LiPF₆ (東京化成社製) 1.0mol/dm³の濃度で溶解させた電解液を70℃で注入した。

【0037】比較例1. 上記実施例1の接着剤の調整のみを次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整) 平均分子量 (Mw) が350,000のポリ (メチルメタクリレート) (Aldrich社製) 5.0重量部、NMP 95重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分に攪拌し粘性のある接着剤を作製した。

【0038】比較例2. 上記実施例1の接着剤の調整のみを次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整) 平均分子量 (Mw) が86,200のポリ (アクリロニトリル) (Aldrich社製) 5.0重量部、NMP 95重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分に攪拌し粘性のある接着剤を作製した。

【0039】比較例3. 上記実施例1の接着剤の調整のみを次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整) 平均分子量 (Mw) が180,000のポリフッ化ビニリデン (Aldrich社製) 5.0重量部、NMP 95重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分に攪拌し粘性のある接着剤を作製した。

【0040】比較例4. 上記実施例1の接着剤の調整のみを次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整) 平均分子量 (Mw) が534,000のポリフッ化ビニリデン (Aldrich社製) 5.0重量部、NMP 95重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分に攪拌し粘性のある接着剤を作製し

た。

【0041】比較例5。上記実施例6および9と同一の接着剤を使用し、実施例1の電池の作製における電解液の注入温度を次に示すように100℃に変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(電池の作製) セパレータとして用いる多孔性のポリプロピレンシート(ヘキスト製商品名セルガード#2400)の両面に上記接着剤を塗布した。その後、接着剤が乾燥する前に正極および負極をセパレータを挟んで対向するようそれぞれ密着させ、貼り合わせることで電池積層体を作製した。貼りあわせた電池積層体を60℃の温風乾燥機に2時間入れNMPを蒸発させた。NMPが接着剤から蒸発することにより連続孔を有する多孔質の膜となる。続いてこの電池積層体にエチレンカーボネート(関東化学社製)とジエチルカーボネート(和光純*

*薬社製)の混合溶媒(モル比で1:1)に、LiPF₆(東京化成社製)1.0mol/dm³の濃度で溶解させた電解液を100℃で注入した。

【0042】上記実施例1~9および比較例1~5で得られたリチウムイオン二次電池の特性を評価した。表1は、各電池のセル抵抗の測定結果を、正極括物質とセパレータおよび負極括物質とセパレータの接着強度(剥離強度)とともに示すものである。図2は、過充電(200%充電)試験結果の例を示し、図3は過放電試験結果を示すものであり、図中(A)は充電特性を示し、

(B)は放電特性を示す。いずれの図も、上記実施例6~8のリチウムイオン二次電池について示しているが他の実施例においても同様の結果が得られた。

【0043】

【表1】

| | 剥離強度 (gf/cm) | | セル電気抵抗 (Ω) |
|------|--------------|----------|------------|
| | 正極/セパレータ | 負極/セパレータ | |
| 実施例1 | 17 | 9 | 24 |
| 2 | 15 | 8 | 23 |
| 3 | 20 | 13 | 21 |
| 4 | 22 | 33 | 25 |
| 5 | 21 | 52 | 30 |
| 6 | 25 | 15 | 20 |
| 7 | 24 | 29 | 22 |
| 8 | 28 | 44 | 28 |
| 9 | 26 | 16 | 20 |
| 比較例1 | 0(測定不能) | 0(測定不能) | 測定不能 |
| 2 | 0(測定不能) | 0(測定不能) | 測定不能 |
| 3 | 0(測定不能) | 0(測定不能) | 測定不能 |
| 4 | 31 | 33 | 150 |
| 5 | 0(測定不能) | 0(測定不能) | 測定不能 |

【0044】上記表1の結果から明らかなように、比較例1~3のリチウムイオン二次電池は、剥離強度が測定不能なほど0に近い値であった。比較例1~3に用いた接着剤はいずれも電解液によって膨潤し、電解液とこの電解液を含有する高分子ゲル相から成るものであるため、イオン伝導性は確保されることが考えられるが、接着強度を確保することができず、セル電気抵抗を測定することが困難であった。

【0045】また、比較例4のリチウムイオン二次電池は、剥離強度は大きな値を示しているものの、セル電気抵抗が高くイオン伝導性が確保されないものである。比

較例4に用いた接着剤は、電解液によって膨潤しないものであるため、接着強度は確保されるものの、固体高分子中に電解液が包み込まれており、イオン伝導性が低くなる。

【0046】また、比較例5のリチウムイオン二次電池は、剥離強度が測定不能なほど0に近い値で、セル電気抵抗は測定できなかった。この比較例5に用いた接着剤の組成は実施例6および9と同一であるが、電解液の注入温度が100℃と高くなっているため、低温では膨潤しない高分子も膨潤し、結果的には比較例1~3と同様、イオン伝導性は確保されることが考えられるが、接着強

度を確保することができなかったものである。

【0047】一方、実施例1～9のリチウムイオン二次電池は、セル電気抵抗が20～30Ω、剥離強度が8～52gf/cmとイオン伝導性接着強度の両方を確保したものとされている。実施例1～9においては、電解液を含有する高分子ゲル相と、高分子固相との混相になっており、電解液を含有する高分子ゲル相によってイオン伝導性が確保され、高分子固相によって接着強度が確保されている。また、電池の使用中に何等かの原因で異常が生じて昇温した場合には、高分子固相が電解液によって膨潤し、その結果、電極とセパレータとの間で剥離することによって電流遮断がなされ、安全性確保の点から好ましいものである。

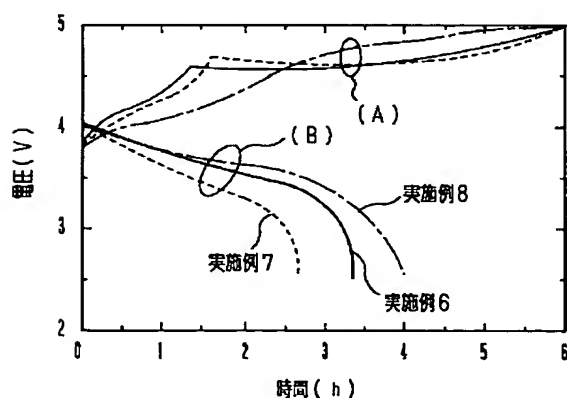
【0048】さらに、図2に示したように、過充電（曲線（A））後の放電特性（曲線（B））は良好な特性を示し、また、図3に示したように、過放電（曲線（B））後の充電特性（曲線（A））も良好な特性を示した。

【0049】

【発明の効果】以上のように、本発明では、正極、負極、電解液を保持した対向面を有するセパレータ、このセパレータの対向面に上記正極および負極を接合する接着性樹脂層を備えたリチウムイオン二次電池において、上記接着性樹脂層が電解液を含有する高分子ゲル相と、高分子固相と、電解液相との混相からなることによって、上記正極および負極とセパレータとの間の接合強度およびイオン伝導度の両方が確保でき、強固な外装缶を必要としない、薄型、任意形状で、しかも充放電効率の高い実用的なリチウムイオン二次電池が得られる。

【0050】また、高分子ゲル相および高分子固相は、高分子ゲル相および高分子固相が同種または異種の高分子材料を含み、上記高分子ゲル相が含む高分子材料の平均分子量と上記高分子固相が含む高分子材料の平均分子

【図2】



量が異なるものとすることによって形成することができる。

【0051】高分子ゲル相および高分子固相がポリフッ化ビニリデンを含み、上記高分子ゲル相が含むポリフッ化ビニリデンの平均分子量と上記高分子固相が含むポリフッ化ビニリデンの平均分子量が異なるものであることが、正極および負極とセパレータとの間の接合強度およびイオン伝導度の両方を確保する上で、特に効果的である。

【0052】また、正極及び負極それぞれを、セパレータの対向面に平均分子量が異なる複数の高分子材料を溶媒に溶解してなる接着剤を用いて接合して上記各対向面に接着性樹脂層を形成した後、この接着性樹脂層に電解液を含浸させて、上記接着性樹脂層を電解液を含有する高分子ゲル相、高分子固相および電解液層の混相とすることによって、上記正極および負極とセパレータとの間の接合強度およびイオン伝導度の両方が確保でき、強固な外装缶を必要としない、薄型、任意形状で、しかも充放電効率の高い実用的なリチウムイオン二次電池を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のリチウムイオン二次電池の一実施の形態を示す主要部断面模式図である。

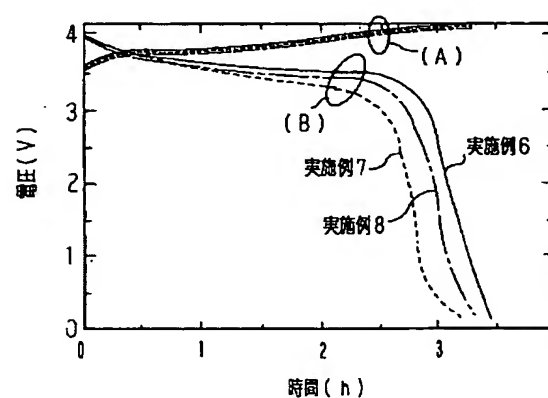
【図2】 本発明の実施例になるリチウムイオン二次電池の過充電特性及びその後の放電特性を示す図である。

【図3】 本発明の実施例になるリチウムイオン二次電池の過放電特性及びその後の充電特性を示す図である。

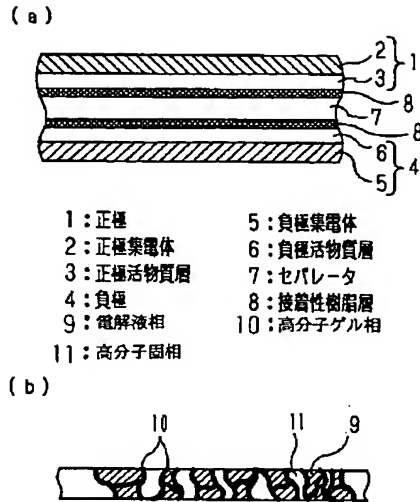
【符号の説明】

1 正極、2 正極集電体、3 正極活物質層、4 負極、5 負極集電体、6 負極活物質層、7 セパレータ、8 接着性樹脂層、9 電解液相、10 高分子ゲル相、11 高分子固相

【図3】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 白神 昭
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内
(72)発明者 相原 茂
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 村井 道雄
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内
(72)発明者 犬塚 隆之
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内